

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

B1

(11)Publication number : 09-087369

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl. C08G 61/10
C08K 3/24
C08K 5/09
C08L 65/00
C08L101/00
H01M 10/40

(21)Application number : 07-268065

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 22.09.1995

(72)Inventor : BESSHO KEIICHI
TERAMOTO TOSHIO
ISHIKAWA KATSUHIRO

(54) PROTON-CONDUCTIVE SOLID POLYELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a proton-conductive solid polyelectrolyte having a high proton conductivity over a wide range of temperatures and excellent adhesion to substrates and electrodes, and being non-brittle and excellent in strengths.

SOLUTION: This polyelectrolyte mainly consists of a polymer (A) having a nitrogenous ring structure in the molecule and a heat resistance temperature of 250° C or above, at least one polymer (B) selected from the group consisting of polymers showing a proton conductivity of 10⁻⁵ (s/cm) or above at a relative humidity of 50%, polymers having a water absorption of 1% or above and polymers showing a glass transition temperature of 0° C or below, and an inorganic and/or organic acid (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3765116

[Date of registration] 03.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87369

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/10	N L F		C 0 8 G 61/10	N L F
C 0 8 K 3/24			C 0 8 K 3/24	
5/09			5/09	
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
101/00	L S Y		101/00	L S Y
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-268065

(22) 出願日 平成7年(1995)9月22日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 寺本 俊夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 石川 克広

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性高分子固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、基板、電極に対して密着性に優れ、また脆くなく強度においても優れているプロトン伝導性高分子固体電解質を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子内に含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が250℃以上である重合体、(B) (イ) 相対湿度50%において 10^{-5} (s/cm) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体、および(ハ) 0℃以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも1種の重合体、ならびに(C) 無機酸および/または有機酸、を主成分とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子内に含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が 250℃以上である重合体、

(B) (イ) 相対湿度 50%において 10^{-5} (s/cm) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体、および(ハ) 0℃以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種の重合体、ならびに

(C) 無機酸および/または有機酸を主成分とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】電解質は、通常、(水) 溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系で代用しようとする機運が高まってきている。その第 1 の理由としては、例えば上記電気・電子材料に応用する場合のプロセシングの容易さであり、第 2 の理由としては、超薄軽少・大電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、導電膜を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマー、耐熱性高分子にスルホン酸基を導入したポリマー [Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 7, p2490~2492 (1993)、Polymer preprints, Japan Vol. 43, No. 3, p735~p736 (1994)、Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 3, p730 (1993)] などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、溶媒に可溶であるため、これらポリマー溶液をキャストすることにより、基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できる。しかしながら、これら有機系ポリマーは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、高温(100℃付近)でプロトン伝導性が低下してしまうこと、あるいは基板もしくは電極との密着性が充分満足のいくものではない。また、Polymer preprints, Japan Vol. 44, No. 3, p495 (19

95) には、耐熱性高分子と硫酸の複合体がプロトン伝導性高分子固体電解質に使用できるとの報告があるが、この複合も、基板、電極などの密着性が充分でないなど、上記電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、基板、電極に対して密着性に優れたプロトン伝導性高分子固体電解質を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 分子内に含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が 250℃以上である重合体、

(B) (イ) 相対湿度 50%において 10^{-5} (s/cm) 以上のプロトン伝導性を示す重合体、(ロ) 1%以上の吸水率を示す重合体、および(ハ) 0℃以下のガラス転移温度を示す重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種の重合体、ならびに

(C) 無機酸および/または有機酸を主成分とするプロトン伝導性高分子固体電解質を提供するものである。

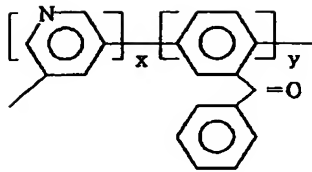
【0007】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質を構成する成分のうち、(A) 成分の重合体は、分子内に含窒素環構造を有し、かつ耐熱温度が 250℃以上である重合体である。ここでいう耐熱温度とは、TG-DTA 法により測定した TG 曲線の第 1 重量減少温度(熱重量損失開始温度)のことである。この耐熱温度が 250℃未満では、例えば燃料電池など比較的高温で使用する用途に応用する場合に、ポリマーの熱劣化などにより、長期信頼性に問題が生ずる恐れがあり好ましくない。

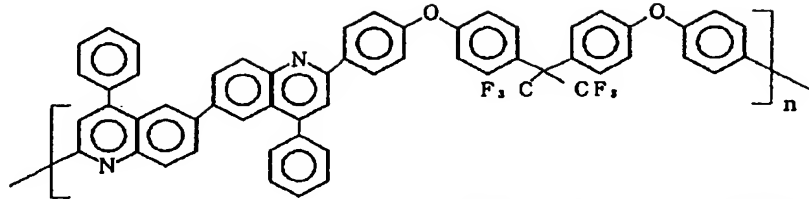
【0008】(A) 成分として使用できる重合体としては、例えばポリオキサジアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンザゾール類、ポリキナゾン、ポリキノキサリン類、ポリインドフェナジン類、ポリベンズイミダゾール類、ポリアミドベンゾイミダゾール類、ピリジン環を有する下記(化 1)~(化 2)に示される重合体、および(化 3)に示される重合体などが挙げられる。これらの中で、特に好ましくは(化 1)~(化 3)に示される重合体である。

【0009】

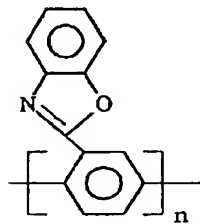
【化 1】



【化2】



【化3】



【0010】(A)成分の重合体の重合度は特に制限はないが、通常、重合度(xおよびy、またはn)は10~10,000であり、10未満では機械的強度が劣り問題となり、一方10,000を超えると溶剤への溶解性が悪くなるため、キャストニングなどの成形性に問題が生じる場合がある。

【0011】次に、本発明の(B)成分のうち、(イ)相対湿度50%において 10^{-5} (S/cm)以上のプロトン伝導性を示す重合体としては、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、パーフルオロスルホン酸ポリマーなどが挙げられる。この(イ)プロトン伝導性を示す重合体を用いると、キャリア密度は低下するが、移動度が向上するため、得られる電解質は、高いプロトン伝導性を示すことができる。

【0012】また、(B)成分のうち、(ロ)1%以上の吸水率を示す重合体とは、JIS-K6911に基づいて測定した値で、1%以上の吸水率を有するか、あるいは水に溶解する重合体を意味する。このような(ロ)重合体としては、例えばポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド/ブチレンオキシド共重合体、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(共)重合体などのポリエーテル系重合体、スチレンスルホン酸系(共)重合体、ビニルスルホン酸系(共)重合体などのスルホン酸含有ポリマー、アクリル酸系(共)重合体、メタクリル酸系(共)重合体などのカルボン酸含有ポリマー、(メタ)アクリルアミド(共)重合体、アルキル(メタ)アクリルアミド

(共)重合体などのアミド系ポリマー、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマー、脂肪族ポリアミドなど

が挙げられる。この(ロ)重合体を用いると、プロトン伝導性高分子固体電解質中の水分量を適量含有することができ、そのためプロトン伝導性が向上する。

【0013】さらに、(B)成分のうち、(ハ)0℃以下のガラス転移温度を示す重合体としては、シリコンゴムなどのシロキサン結合を有する重合体、ブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアクリルモノマーを(共)重合したポリアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。この(ハ)重合体を用いると、プロトン伝導性高分子固体電解質自体が柔らかくなるため、プロトンの動きやすさが増し、その結果としてプロトン伝導性が向上する。

【0014】(B)成分としては、上記(イ)~(ハ)から選ばれる少なくとも1種以上の重合体を使用される。好ましい(B)成分としては、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0015】次に、本発明の(C)成分としては、無機酸および/または有機酸が挙げられる。無機酸としては硫酸、リン酸などが挙げられ、また有機酸としてはメタンスルホン酸、エチルスルホン酸のようなアルキルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸、ビニルスルホン酸のような重合性スルホン酸モノマー、酢酸、プロピオン酸のようなアルキルカルボン酸、フタル酸のような芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの重合性カルボン酸モノマー、アルキルリン酸、芳香族リン酸、および上記

(B)成分の(ロ)に挙げた酸タイプのポリマーなどが挙げられる。これらの中で、好ましくは硫酸、リン酸である。

【0016】(A)成分と(B)成分の重量割合は、通常、95/5~5/95、好ましくは90/10~20/80、さらに好ましくは80/20~30/70である。(A)成分の割合が95重量%を超えると、充分なプロトン伝導性が得られないとともに、基板、電極への密着性が悪くなる。一方、(A)成分の割合が5重量%未満では、充分なプロトン伝導性が得られない。また、

(C) 成分の使用割合は、使用する (A) 成分の重合体中に含まれる窒素原子 1 モルに対して、通常、0.1～10 モル、好ましくは 0.2～5 モルである。0.1 モル未満では、十分なプロトン伝導性を示さず、一方 10 モルを超えると、過剰な酸が系外に洩れ易くなることから、電子材料に応用した場合に機器の腐食の問題が生ずる可能性があり好ましくない。

【0017】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質には、(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分以外に、適量の水などを併用してもよい。

【0018】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質の調製法に特に制限はないが、例えば以下の方法が挙げられる。

① (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分を共通溶剤に溶解したのち、キャストニングによりフィルム状に成形する方法。

② (A) 成分、(B) 成分を共通溶剤に溶解後、キャストニングしてフィルムを調製したのち、(C) 成分を溶解した水あるいはメタノール中にフィルムを浸漬し、次いで浸漬したフィルムを取り出し、水、メタノールなどにより過剰の酸を洗い出して調製する方法。

ここで、共通溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0019】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、プロトン伝導性高分子固体電解質フィルムの調製、および実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして行った。

【0020】プロトン伝導性高分子固体電解質フィルムの調製

(A) 成分および (B) 成分を所定量溶剤に混合し、キャスト法により白金上にフィルムを得、このフィルムを

硫酸/メタノール (重量比=1:4) 混合液に浸漬後、多量のメタノールで洗浄し、次いで洗浄したフィルムを真空乾燥で乾燥後、所定の湿度になるように水蒸気下で含水させた。

【0021】プロトン伝導性の測定

含水率 7% で直径 13 mm のフィルム状試料を白金電極に挟み、密閉セルに封入した。インピーダンスアナライザー (HYP4192A) を用いて、周波数 5～13 MHz、印加電圧 12 mV、温度 20℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル 12 mV にて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0022】密着性

100% 相対湿度下に置かれた直径 13 mm のフィルム試料を白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー (HYP4192A) を用いて、周波数 5～13 MHz、印加電圧 12 mV、温度 50℃で界面の接触抵抗を Cole-Cole プロットにより求めた。界面の接触抵抗が小さいほど、電極との密着性が優れている。後述する (A) 成分である S-1 ポリマーの界面接触抵抗を基準として (比較例 1)、各プロトン伝導性高分子固体電解質の界面接触抵抗を測定し、基準値の 1/5 以下の場合を密着性が良好、1/2 を超える場合を不良とした。

【0023】実施例 1～5、比較例 1～4

表 1 に示す条件で (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分からなるプロトン伝導性高分子固体電解質フィルムを上記に従い調製した。表 2 および表 3 にプロトン伝導性高分子固体電解質の性能を示す。本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を示し、なおかつ白金などの基板、電極に対して良好な密着性を有することが分かる。

【0024】

【表 1】

	(A) 成分	(B) 成分	(A)/(B) (重量比)	(C) 成分 (硫酸含量) [(A) 成分中の全窒素原子のモル数と硫酸モル数の比]
実施例 1	(化 1) $x=60, y=40$	ポリオキシエチレン	70/30	1:0.5
実施例 2	(化 2) $n=50$	"	70/30	1:0.5
実施例 3	(化 3) $n=50$	"	70/30	1:0.5
実施例 4	(化 1) $x=60, y=40$	ポリエチレンイミン	70/30	1:0.5
実施例 5	"	ポリビニルアルコール	70/30	1:0.5
比較例 1	"	なし	-	1:0.5
比較例 2	(化 2) $n=50$	"	-	1:0.5
比較例 3	(化 3) $n=50$	"	-	1:0.5
比較例 4	"	ポリビニルアルコール	70/30	なし

【0025】

【表 2】

	測定温度 (℃)	プロトン伝導率 (S/cm)	密着性
実施例 1	20	2×10^{-2}	良好
	50	1×10^{-2}	
	100	1×10^{-2}	
実施例 2	20	1×10^{-2}	良好
	50	1×10^{-2}	
	100	9×10^{-3}	
実施例 3	20	1×10^{-2}	良好
	50	2×10^{-2}	
	100	1×10^{-2}	
実施例 4	20	2×10^{-2}	良好
	50	1×10^{-2}	
	100	1×10^{-2}	
実施例 5	20	1×10^{-2}	良好
	50	2×10^{-2}	
	100	9×10^{-3}	

【0026】

【表 3】

	測定温度 (℃)	プロトン伝導率 (S/cm)	密着性
比較例 1	20	3×10^{-3}	不良
	50	3×10^{-3}	
	100	9×10^{-4}	
比較例 2	20	4×10^{-3}	不良
	50	5×10^{-3}	
	100	9×10^{-4}	
比較例 3	20	3×10^{-3}	不良
	50	2×10^{-3}	
	100	8×10^{-4}	
比較例 4	20	10^{-10} 以上	良好
	50	10^{-10} 以上	
	100	10^{-10} 以上	

【0027】

【発明の効果】本発明のプロトン伝導性高分子固体電解質は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性、また脆くなく強度においても優れている。従って、本発明のプロトン伝

導性高分子固体電解質は、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜な

どに利用可能であり、その工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

B